

我们讨论了接近热平衡与离热平衡最远的两种情况。那么当系统处于这两头之间时, X 与 Y 的变化如何呢? 从接近平衡的一端到远离平衡的一端, 中间显然有一个转折点。因为靠近平衡时系统偏离平衡点后是直线回去的, 并不产生振荡现象, 但在另一端系统作振荡(ρ_x 与 ρ_y) 然后回到一个定态, 这个定态是由 (9a) 及 (9b) 二式同时为零而决定的。只要总亲和力 (Overall affinity) 超过一个临界值, 系统即振荡着旋转回这个定态去。用小偏离的理论来分析, 就会得到含虚数部分的 ω 。

作者要感谢王宝翰同志对本文提供的宝贵意见和精辟的见解。

参 考 文 献

- [1] Lotka A.: *Proc. Nat. Acad. Sci. (U.S.A.)*, 6, 420, 1920.
 - [2] Volterra V.: *Théorie mathématique de la Lutte pour la Vie*, Gauthier-Villars, Paris, 1931.
 - [3] Glansdorff, P. et al.: *Thermodynamics of Structure, Stability and Fluctuations*, Wiley-Interscience, New York, 1971.
 - [4] Lavenda, B. et al.: *J. Theor. Biol.*, 32, 283, 1971.
- [本文于 1979 年 4 月 9 日收到]

马氏链的可逆性、不可逆性及其环流分解

钱 敏 平

(北京大学数学系)

在物理、化学、生物等许多自然科学领域中, 马氏链都可以作为一个比较简单, 然而反映许多自然现象本质的数学模型。

在生化反应及其它许多生物现象中, 明显地表现出了相对于时间的不可逆性。甚至可以说, 不可逆性是生命运动的特点之一。本文讨论一个可由马氏链刻画的系统的可逆性与不可逆性, 并说明它们的数学结构。讨论的结果表明一个平稳马氏链可逆就是通常统计力学中所说的细致平衡; 而平稳马氏链不可逆就一定有环流存在; 任何一个平稳马氏链一定可分解成为细致平衡部分和环流平衡二部分。

1. 马氏链的简单介绍

若一个系统可以处在若干个不同的状态, 又如果系统在时刻 t 所处的状态完全确定的条件下, 系统在 $t+s$ ($s > 0$) 时刻所处状态的概率分布完全确定, 而与 t 以前系统的状态无关, 这样的系统就可以用一个马氏链来描写。

将系统可能处于的状态编上号, 记为 1, 2, ..., n , 将系统在时刻 t 所处的状态记为 $X(t)$, 上面所说的马氏性 (Markov 性) 就是

$$P_r(X(t+s) = j | X(t) = i) = p(t, t+s, i, j) \quad (1)$$

($P_r(\cdot)$ 表示括号内事件的概率), 如果系统的初始分布已知, 那么这个系统的统计性质就完全给定了, 也就是: 已知

$$\rho_i(0) \triangleq P_r(X(0) = i) \quad (2)$$

那么,

$$\rho_i(t) \triangleq P_r(X(t) = i) = \sum_j \rho_j(0) p(0, t, j, i), \quad (3)$$

而

$$\begin{aligned} P_r(X(t_1) = i_1, X(t_2) = i_2, \dots, X(t_n) = i_n) \\ = \rho_{i_1}(t_1) p(t_1, t_2, i_1, i_2) p(t_2, t_3, i_2, i_3) \\ \dots p(t_{n-1}, t_n, i_{n-1}, i_n) \end{aligned} \quad (4)$$

$p(t, t+s, i, j)$ 应具有无矛盾性, 也即它们应满足

$$p(\tau, t+s+\tau, i, j) = \sum_k p(\tau, t+\tau, i, k) p(t+\tau, t+\tau+s, k, j) \quad (5)$$

这就是所谓的 Колмогоров-Chapman 方程。

当 $p(t, t+s, i, j) = p(0, s, i, j)$ (与 t 无关) 时, 称之为时齐的, 并将 $p(t, t+s, i, j)$ 记为 $p_{ij}(s)$, 矩阵 $(p_{ij}(s))$ 称为马氏链的转

移矩阵。这样,上面(3)、(4)与(5)式就分别变成

$$\rho_i(t) = \sum_k \rho_i(0) p_{ik}(t) \quad (3')$$

$$\begin{aligned} P_r(X(t_1) = i_1, \dots, X(t_n) = i_n) \\ = \rho_{i_1}(t_1) p_{i_1 i_2}(t_2 - t_1) \\ \dots p_{i_{n-1} i_n}(t_n - t_{n-1}) \end{aligned} \quad (4')$$

与

$$p_{ij}(t+s) = \sum_k p_{ik}(t) p_{kj}(s) \quad (5')$$

或用矩阵写为

$$(p_{ij}(t+s)) = (p_{ij}(t))(p_{ij}(s))$$

时间参数可以有二种, 1) t 取 $[0, +\infty)$ 中一切实数; 2) t 取 $0, 1, 2, \dots, n_0$

对 t 取 $[0, +\infty)$ 中的实数的情况(简称连续时间), 可以证明在一些很一般的条件下, 应有

$$\lim_{s \rightarrow 0} \frac{p_{ij}(s) - p_{ij}(0)}{s} = q_{ij} \quad (6)$$

存在, 而且有 Master 方程

$$\frac{d\rho_i(t)}{dt} = \sum_j \rho_j(t) q_{ji} \quad (7)$$

下面举二个马氏链的例子。

例 1. 电解质渗透细胞膜的过程

在厚为 d 的细胞膜两边, 有一种电解质, 在两边的浓度分别是 C_1 与 C_2 , 在电场 E 的作用下, 带电粒子透过细胞膜。

我们将细胞膜分成 $n-1$ 层, 粒子走到第 i 层称为系统处于状态 i , 粒子在膜外称它处于状态 n 。将粒子在时刻 t 所处的状态记为 $X(t)$, 近似地可把它看成是一个离散时间的马氏链: 当 n 取得很大, 时间单位取得足够小, (时间参数可取 $t = 1, 2, 3, \dots$), 使得单位时间粒子只能向右走一层, 向左退一层或者留在原地, 而不能走二层以上; 那么

$$p_{ij}(1) = \begin{cases} a_i & i = 1, 2, \dots, n-1, j = i+1; \\ a_1 & i = n, j = i+1; \\ b_i & i = 2, 3, \dots, n, j = i-1; \\ b_n & i = 1, j = i-1; \\ -(a_i + b_i) & i = j \\ 0 & \text{其它} \end{cases} \quad (8)$$

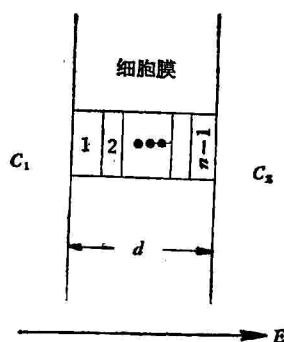


图 1

其中 a_i, b_i 取决于 d, E, C_1, C_2 , 系统的绝对温度 T 等常数。

例 2. 自催化模型与生灭过程

这里只能举一个极端简化了的自催化反应作为例子。设有 A, B, C, X 四种物质参加反应:



在 (I) 这步反应中, 从左向右的反应可看作增加了一个 X , 反向的反应是减少了一个 X , 在第 (II) 步中, 从左向右的反应是减少了一个 X , 而反向的反应是增加了一个 X 。考察 X 物质的含量(例如以分子数计)就可以近似把它看成一个马氏链。令:

$$\frac{p(t, t+s, i, j) - p(t, t, i, j)}{s} \xrightarrow{s \rightarrow 0} \langle j|i \rangle \quad (9)$$

可以看出 $\langle j|i \rangle = 0$ 当 $|j-i| \geq 2$ ($\langle j|i \rangle$ 相当于时齐情况下的 q_{ij}), 我们应有如下的 Master 方程

$$\begin{aligned} \frac{dP_i(t)}{dt} = & \langle i|i-1 \rangle \rho_{i-1}(t) + \rho_{i+1}(t) \langle i|i+1 \rangle \\ & + \langle i|i \rangle \rho_i(t) \end{aligned} \quad (10)$$

(这里 $\rho_i(t)$ 是时刻 t 有 i 个分子的概率)。

在下面的讨论中, 为简单起见, 我们就讨论离散时间的马氏链, 而对连续时间的马氏链许多情况下应将讨论中的 $(p_{ij}(1))$ 改为 q_{ij} 。

2. 定常态, 热力学平衡(细致平衡)与可逆性

对一般的马氏链可以证明, 它可以简化为对一种叫不可约非周期马氏链的研究, 而后的转移阵有性质:

$$\lim_{t \rightarrow +\infty} p_{ij}(t) = u_j \quad (11)$$

而且, 对一切 $t > 0$ 有

$$u_j = \sum_i u_i p_{ij}(t) \quad (12)$$

容易看出

$$\lim_{t \rightarrow +\infty} \rho_j(t) = \lim_{t \rightarrow +\infty} \sum_k \rho_k(0) p_{kj} = \sum_k \rho_k(0) u_j = u_j \quad (13)$$

这说明 $\{u_j\}$ 正是系统当时间充分长后所达到的稳定态。

所谓系统处于定常态, 就是 $\rho_j(t)$ 不随时间 t 变, 也即:

$$\rho_j(t) = \rho_j(0) = \lim_{t \rightarrow +\infty} \rho_j(t) = u_j \quad (j = 1, 2, \dots) \quad (14)$$

另一方面, 如果 $\rho_j(0) = u_j (j = 1, 2, \dots)$, 那么

$$\rho_j(t) = \sum_k \rho_k(0) p_{kj}(t) = \sum_k u_k p_{kj}(t) = u_j, \quad (15)$$

说明系统定常。总之, 系统定常就是它以 $\{u_j\}$ 为初始分布。

从概率分布的特定来看, 定常态就是: 从每一个状态来看, 处在这个状态下的粒子的总百分数是不变的。这样的定态是怎样达到的呢?

(1) 最明显的一种方式细致平衡 (在统计力学中的热力学平衡往往都是通过细致平衡达到的)。所谓细致平衡就是要求:

$$u_i p_{ij} = u_j p_{ji} \quad (i, j = 1, 2, \dots) \quad (16)$$

这个条件的意思是在一步中由 i 状态转到 j 状态的粒子与由 j 状态转到 i 状态的粒子一样多。这样, 如果盯住一个状态看, 或者盯住二个状态间的“通道”(例如在例 1 中细胞膜中的某二层的边界)看, 由于流过去和流回来的互相抵偿, 粒子等于没有“流动”, 就和“死”的一样。

例 1 中, 如果无外电场, C_1, C_2 一样大, 虽则在单位时间内也有许多粒子从一个状态转到另一个状态 (从膜的这一层走到另一层), 但是每一层内的粒子百分数并不改变, 而且总的来

说, 并没有一部分粒子由一层流到另一层。

(2) 循环平衡

在例 1 中, 如果 $E > 0, C_2 > C_1$, 当渗透过程稳定下来达到定态时, 就有

$$u_1 p_{12} - u_2 p_{21} = u_2 p_{23} - u_3 p_{32} = \dots = u_{n-1} p_{n-1,n} - u_n p_{nn-1} = u_n p_{n1} - u_1 p_{1n}$$

也就是说由膜外净流入第 1 层膜的粒子数、由第 1 层膜净流入第 2 层膜的粒子数、由第 2 层膜净流入第 3 层膜的粒子数、……、由第 $n-2$ 层膜净流入第 $n-1$ 层膜的粒子数与由第 $n-1$ 层膜净流出到膜外的粒子数都是一样的。这样的流动却保持了每一层膜内的粒子百分数与膜外的总粒子百分数都不变。也就是, 粒子在状态 $1, 2, \dots, n$ 间湍流不息地循环运动, 保持了动态平衡, 这就是所谓的环流平衡。

一般地, 若一个矩阵 (R_{ij}) (可以是 n 维, 也可无穷维矩阵) 具有如下形式: 如存在一组正整数 $n_1, n_2, \dots, n_m$ (小于维数) 使

$$R_{ij} = \begin{cases} \alpha & \text{当 } i = n_s, j = n_{s+1} \\ & (s = 1, 2, \dots, M-2) \\ \text{或 } i = n_M, j = n_1 \\ 0 & \text{其它} \end{cases} \quad (17)$$

($\alpha > 0$) 就称之为一个环流矩阵。

以下为了方便起见, 我们令 $n_{M+1} = n_1$ 。

在上面的例子中, $(u_i p_{ij} - u_j p_{ji} \Delta u_i p_{ij})$ (Δ 运算的意思是 $A \Delta B$ 等于 A, B 中小者) 就是一个环流矩阵, 相应于 (16) 式中的 $n_s = s, M = n$ 。

如果对于某个平稳马氏链, 它的转移阵 (p_{ij}) 与平稳初分布 $\{u_i\}$ 能使矩阵 $(u_i p_{ij} - u_j p_{ji} \Delta u_i p_{ij})$ 是一个环流矩阵, 那么我们说此马氏链在 $n_1, n_2, \dots, n_M$ 这 M 个状态间有一个环流。

3. 环流分解定理

除了细致平衡与环流平衡以外马氏链是否还有其它的达到定常态平衡的方式呢? 回答是: 一个马氏链的定常态平衡只能通过细致平衡与环流平衡达到。下面的定理就是用精确的数学语言来叙述这个事实。

定理^[2]: 一个平稳马氏链 (达到定常态的马氏链) 若有转移矩阵 $(p_{ij}(t))$ 与初始分布

$\{u_i\}$, 则它的转移矩阵可以作如下的分解:

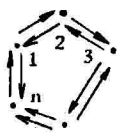
$$p_{ij}(1) = d p_{ij} + \sum_k p_{ij}^{(k)} \quad (18)$$

其中: (1) $\Delta d p_{ij}$ 具有性质

$$u_i \alpha p_{ij} = u_j \alpha p_{ji}$$

(αp_{ij}) 称为 ($p_{ij}(1)$) 的细致平衡部分。

细致平衡



存在环流



图 2 细致平衡与环流

箭头表示由 i 到 j 的概率

(2) $p_{ij}^{(k)}$ 具有性质: ($u_i p_{ij}^{(k)}$) 都是环流矩阵, 称之为 ($p_{ij}(1)$) 的环流部分的第 k 个环流, 而 $\sum_k p_{ij}^{(k)}$ 称为其环流部分。

定理说明了一个平稳马氏链的转移矩阵可以分解成细致平衡部分和由若干个环流组成的环流平衡部分。

注意到定理中 ($u_i p_{ij}^{(k)}$) 是环流矩阵这一特点, 就可以知道 $u_i p_{ij}^{(k)}$ 与 $u_j p_{ji}^{(k)}$ 中必定有一个是零, 所以

$$u_i p_{ij} - u_j p_{ji} \Delta u_i p_{ji} = u_i p_{ij}$$

因而 ($u_i p_{ij}^{(k)}$) 的特点就和前面例子中的环流类似。

4. 时间倒逆

下面讨论细致平衡与环流平衡在时间倒逆时各自的特点。

(1) 细致平衡的情况

可以证明在细致平衡的情况下, 如果将一个马氏链的时间倒过来看, 统计特点是不变的。也就是: 只要

$$t_1 - t_0 = t_n - t_{n-1}, t_2 - t_1 = t_{n-1} - t_{n-2}, \dots, t_k - t_{k-1} = t_{n-k+1} - t_{n-k} \dots$$

就有

$$\begin{aligned} P_r(X(t_0) = i_0, X(t_1) = i_1, \dots, X(t_n) = i_n) \\ = P_r(X(t_n) = i_0, X(t_{n-1}) = i_1, \dots, X(t_0) = i_n) \end{aligned} \quad (19)$$

所以, 细致平衡的马氏链也可以叫做可逆

的马氏链^[1]。

(2) 环流平衡的情况

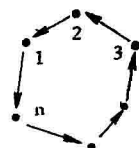
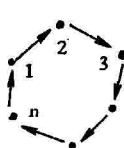


图 3 时间倒逆对环流的影响

若

$$p_{ij}(1) = \begin{pmatrix} 1 - \frac{\alpha}{u_1} & \frac{\alpha}{u_1} & & & \\ & 1 - \frac{\alpha}{u_2} & \frac{\alpha}{u_2} & & \\ & & \ddots & \ddots & \\ & & & 1 - \frac{\alpha}{u_{n-1}} & \frac{\alpha}{u_{n-1}} \\ \frac{\alpha}{u_n} & & & & 1 - \frac{\alpha}{u_n} \end{pmatrix}$$

容易看出 $\{u_i\}$ 是它的平稳分布。因为

$$\sum_i u_i p_{ij} = u_j \left(1 - \frac{\alpha}{u_j} \right) + u_{j-1} \frac{\alpha}{u_{j-1}} = u_j$$

在定常态时

$$P_r(X(t) = j, X(t+s) = i) = u_i p_{ji}(s)$$

所以

$$\begin{aligned} P_r(X(t) = j | X(t+s) = i) \\ = \frac{P_r(X(t) = j, X(t+s) = i)}{P_r(X(t+s) = i)} \\ = \frac{u_j p_{ji}(s)}{u_i} \end{aligned} \quad (20)$$

这就是将时间倒逆过来看的马氏链的转移函数, 记为 p_{ji}^- , 那么

$$p_{ji}^{-(1)} = \frac{u_j p_{ji}(1)}{u_i} = \begin{cases} 1 - \frac{\alpha}{u_j} & i = j \\ \frac{\alpha}{u_i} & j = i - 1 \\ 0 & \text{其它} \end{cases} \quad (21)$$

($i = 1, 2, \dots, M, j = 1, 2, \dots, n, j = 0$ 就是 $j = n$)

$$|p_{\bar{i}} = (p_{\bar{i}i}(1)) =$$

$$\begin{pmatrix} 1 - \frac{\alpha}{u_1} & & & \\ \frac{\alpha}{u_2} & 1 - \frac{\alpha}{u_2} & & \\ & \ddots & \ddots & \\ & & \frac{\alpha}{u_{n-1}} & 1 - \frac{\alpha}{u_{n-1}} \\ & & & \frac{\alpha}{u_n} & 1 - \frac{\alpha}{u_n} \end{pmatrix} \quad (22)$$

容易看出它有唯一的一个平稳分布 $\{\bar{u}_1, \dots, \bar{u}_n\}$:

$$u_i^- = u_i \quad (23)$$

而且

$$u_i^- p_{ij}(1) - u_i^- p_{ij} \Lambda u_j^- p_{ji}^- = \begin{cases} \alpha & \text{当 } i = n_s, j = n_{s+1} (s = 1, 2, \dots, M) \\ 0 & \text{其它} \end{cases} \quad (24)$$

这里 $n_{M+1} = n_1, M = n$, 而且

$$n_1 = n, n_2 = n - 1, \dots, n_M = 1$$

所以, $u_i^- p_{ij}(1) - u_i^- p_{ij} \Lambda u_j^- p_{ji}(1)$ 也是一个环流矩阵, 而且正好是将 $(u_i p_{ij}(1) - u_i p_{ij} \Lambda u_j p_{ji}(1))$ 的环流方向反过来。

一般地, 我们也可以证明, 当时间倒逆时平稳马氏链仍然是一个平稳马氏链, 而且它的转移矩阵也可以作分解:

$$p_{ij}(1) = dp_{ij} + \sum_k \bar{p}_{ij}^{(k)} \quad (25)$$

而这里与分解式(18)的关系是

$$dp_{ij} = dp_{ji} \quad (26a)$$

$$u_i \bar{p}_{ij}^{(k)} = u_j p_{ji}^{(k)} \quad (26b)$$

这就是说, 时间倒逆以后细致平衡部分不变, 而环流平衡部分正好是把原来每个环流阵中的环流方向反过来。

5. 环流存在与熵产生率

定义熵为:

$$S = -\sum_i \rho_i \log \rho_i \quad (27)$$

由 i 到 j 的环流为:

$$J_{ij} = \rho_i p_{ji}^{(1)} - \rho_j p_{ij}^{(1)} \quad (28)$$

由 i 到 j 的力定义为:

$$A_{ij} = \log \frac{\rho_i p_{ij}(1)}{\rho_j p_{ji}(1)} \quad (29)$$

熵产生定义为:

$$P = \frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} A_{ij} \quad (30)$$

可以看出 $P \geq 0$, 而且

$$\frac{ds}{dt} = P - \sum_{ij} \rho_i p_{ij} \log \frac{p_{ij}}{p_{ji}} \quad (31)$$

当马氏链细致平衡时, $J_{ij} = 0, A_{ij} = 0$, 故

$$P = 0$$

当马氏链有环流, 那么

$$P = \sum_{ij} (u_i p_{ij} - u_j p_{ji}) \log \frac{u_i p_{ij}}{u_j p_{ji}} \quad (32)$$

$$= \sum_{ij} [(u_i dp_{ij} + \sum_k u_i p_{ij}^{(k)}) - (u_j dp_{ji} + \sum_k u_j p_{ji}^{(k)})] \log \frac{u_i p_{ij}}{u_j p_{ji}}$$

$$= \sum_{ij} \sum_k (u_i p_{ij}^{(k)} - u_j p_{ji}^{(k)}) \log \frac{u_i p_{ij}}{u_j p_{ji}}$$

$$= \sum_k \sum_{ij} (u_i p_{ij}^{(k)} - u_j p_{ji}^{(k)}) \log \frac{u_i p_{ij}}{u_j p_{ji}} > 0$$

也就是说: 环流存在当且仅当 $P > 0$; 细致平衡当且仅当 $P = 0$ 。

(32) 式还说明熵产生率等于它各环流上的熵产生率之和, 而第 K 个环流上的熵产生率是

$$p_k \triangleq \sum_{ij} (u_i p_{ij}^{(k)} - u_j p_{ji}^{(k)}) \log \frac{u_i p_{ij}(1)}{u_j p_{ji}(1)} > 0$$

其中 $(u_i p_{ij}^{(k)} - u_j p_{ji}^{(k)})$ 是一个环流矩阵, 所以

$$u_i p_{ij}^{(k)} - u_j p_{ji}^{(k)} = \begin{cases} \alpha_k & \text{当 } i = n_s^{(k)}, j = n_{s+1}^{(k)} \\ & s = 1, 2, \dots, M_k \\ 0 & \text{其它} \end{cases}$$

$(n_{M_k+1}^{(k)} = n_1^{(k)})$ 因此

$$p_k = \sum_{s=1}^{M_k} \alpha_k \log \frac{u_{n_s^{(k)}} p_{n_s^{(k)} n_{s+1}^{(k)}}}{u_{n_{s+1}^{(k)}} p_{n_{s+1}^{(k)} n_s^{(k)}}} = \sum_{k=1}^{M_k} \alpha_k A_{n_s^{(k)} n_{s+1}^{(k)}} \\ = \alpha_k \log \frac{p_{n_1^{(k)} n_2^{(k)}} p_{n_2^{(k)} n_3^{(k)}} \dots p_{n_{M_k-1}^{(k)} n_{M_k}^{(k)}} p_{n_{M_k}^{(k)} n_1^{(k)}}}{p_{n_2^{(k)} n_1^{(k)}} p_{n_3^{(k)} n_2^{(k)}} \dots p_{n_{M_k}^{(k)} n_{M_k-1}^{(k)}} p_{n_1^{(k)} n_{M_k}^{(k)}}}$$

$$P = \sum_k p_k$$

参 考 文 献

- [1] 钱敏平:《北京大学学报》, 1978年, 第2期。
- [2] 钱敏平:《中国科学》(英文版), 1979年数学专辑。
- [3] Schnakenberg: *Rev. of Modern Phys.*, **48**, 571, 1976.

[本文于1979年4月9日收到]